

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年6月9日 (09.06.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/052053 A1(51) 国際特許分類: C08L 39/06, C08K
3/04, B82B 1/00, C08J 3/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017332

(22) 国際出願日: 2004年11月16日 (16.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-397082 2003年11月27日 (27.11.2003) JP
特願 2003-403504 2003年12月2日 (02.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊原 隔一 (SAKAKIBARA, Youichi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 徳本 園 (TOKUMOTO, Madoka) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ロジン オレクシー (ROZHIN, Oleksiy) [UA/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki

(JP). 片浦 弘道 (KATAURA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大野 聖二, 外(OHNO, Seiji et al.); 〒1006036 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 霞が関ビル36階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EF, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, IIR, IU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLAR ORGANIC SOLVENT CONTAINING DISPERSED CARBON NANOTUBE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ分散極性有機溶媒及びその製造方法

(57) Abstract: Either a solution for carbon nanotube dispersion comprising an organic amide solvent and a polyvinylpyrrolidone (PVP) or a mixed solution comprising an organic amide solvent, a nonionic surfactant, and polyvinylpyrrolidone (PVP) was found to function as an excellent dispersant for carbon nanotubes, after attention was directed to the function of a nonionic surfactant as a dispersant for carbon nanotubes. An ultrasonic treatment is necessary for dispersing carbon nanotubes in the dispersant. An ultrasonic treatment may be conducted when carbon nanotubes are dispersed in a nonionic surfactant and/or a polar organic amide solvent, and polyvinylpyrrolidone (PVP) is mixed with the resultant dispersion. Alternatively, the treatment may be conducted when carbon nanotubes are dispersed in a mixed solvent prepared beforehand by mixing a nonionic surfactant and/or a polar organic amide solvent with polyvinylpyrrolidone (PVP).

[続葉有]

WO 2005/052053 A1



(57) 要約:

本発明は、非イオン性界面活性剤のカーボンナノチューブに対する分散剤としての機能に着目しつつ、アミド系有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液、又はアミド系有機溶媒、非イオン性界面活性剤及びポリビニルピロリドン（PVP）からなる混合溶媒が、優れた分散剤としての機能を発揮することを見出したものである。

また、前記分散剤にカーボンナノチューブを分散するには、超音波処理をする必要がある。超音波処理は、非イオン性界面活性剤及び／又はアミド系極性有機溶媒にカーボンナノチューブを分散する際に適用し、その後ポリビニルピロリドン（PVP）を混合してもよいし、又は非イオン性界面活性剤及び／又はアミド系極性有機溶媒、並びにポリビニルピロリドン（PVP）の混合溶媒を作製した後、カーボンナノチューブを分散する際に適用してもよい。

明細書

カーボンナノチューブ分散極性有機溶媒及びその製造方法

5 技術分野

- 本発明は、アミド系有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液、又はアミド系有機溶媒、非イオン性界面活性剤及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液並びにこれらの製造方法に関する。特に、カーボンナノチューブをポリマー系ナノコンポジットなどの各種用途への応用を可能にするためのカーボンナノチューブ分散有機溶媒及びその製造方法に関する。

背景技術

- 近年発見されたカーボンナノチューブは直径1 μ m以下の太さのチューブ状材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目の面がチューブの軸に平行な管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブは炭素ででき六角網目の数や、チューブの太さによって異なる性質を有し、将来の機械的及び機能的材料として期待されている。

- カーボンナノチューブを用いてこのような機械的及び機能的材料を製造する際には、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒を用いることが有益である。
- 例えば、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒にポリマーを溶かすことによってカーボンナノチューブがポリマーマトリックスに均一に分散したナノコンポジットを製造することができる。また、カーボンナノチューブが均一に分散された溶媒の有する低い散乱性を利用して光学機器として用いることができる。さらに分散液の精製によってトランジスタ等の電子装置、電子放出装置や二次電池を製造する際にも利用される。例えば、炭素微粒子を用いたエミッタの形成方法としては、炭素微粒子を溶媒に分散した懸濁液を作成し、キャスト、スクリーン印刷、インクジェットなどの印刷技術を用いて基板となる支持部材上に懸濁液のパターンを形成した後、溶媒を乾燥して所望の形状を得ている。

一般に、カーボンナノチューブ分散用の溶媒としては、水溶性溶媒や有機溶媒

あるいはそれらの混合溶媒が利用できることが知られている。例えば、水、酸性溶液、アルカリ性溶液、アルコール、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム、イソプロピルアルコール、エタノール、アセトン、トルエン等が使用できる旨開示されている（特開 2000-72422 号公報参照）。

- 5 しかしながら、未だ、十分にカーボンナチューブを溶媒に分散する方法は確立されていない。これはカーボンナノチューブ相互の凝集力（ファンデルワールス力）によって、束状及び縄状になってしまうためである。また、カーボンナノチューブの原子レベルでの滑らかな表面が溶媒に対する親和性を低下する要因となっている。したがって、カーボンナノチューブの特異で有用な性質にもかかわらず、これを均一に分散したポリマー系ナノコンポジットなどを製造することは極めて困難であり、カーボンナノチューブの各種用途への応用を事実上困難にしている。

これまでに、カーボンナノチューブの溶媒に対する分散性を改善するために様々な試みがなされているが、必ずしも十分な効果を得ていない。

- 15 まず、超音波をかけながらカーボンナノチューブをアセトン中に分散させる方法（特開 2000-86219 号公報参照）が提案されている。しかし、超音波を照射している間は分散できても照射が終了するとカーボンナノチューブの凝集が始まり、カーボンナノチューブの濃度が高くなると凝集してしまうということが起きてしまう。

- 20 次に、界面活性剤を用いることも提案されている。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤である Tergitol（商標）NP7 を用いて超音波処理することが提案されているが、カーボンナノチューブの配合量を増加させると、カーボンナノチューブが凝集してしまい、均一な分散が得られない旨報告されている。（S. Cui et al. Carbon 41, 2003, 797-809 参照）また、単層ナノチューブを陰イオン性界面活性剤 SDS 水溶液中で超音波処理することにより、カーボンナノチューブ表面の疎水性と界面活性剤の疎水部を吸着させ、外側に親水部を形成して水溶液中に分散することも報告されているが（Michael J. O'Connell et al. SCIENCE VOL 297 26 July 2002, 593-596 参照）、水溶

性溶媒であるため、例えば、ポリマー系ナノコンポジットに応用する際、適用できる高分子は水溶性高分子に限られてしまい、応用範囲に限界がある。同様に、界面活性剤の代わりに水溶性高分子PVPの疎水部分をカーボンナノチューブの表面につける方法も提案されているが、やはり水溶性高分子であって応用範囲は
5 限られている (Michael J. O'Connell et al. CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 13 July 2001, 264-271 参照)。

発明の開示

カーボンナノチューブを均一に分散した溶媒を用いると、カーボンナノチューブの特異な性質を利用して多様な用途へ応用が可能であるが、カーボンナノチューブ相互の凝集力、及び表面の親和力の低さから、均一に分散した溶媒を得ることは困難となっている。特に、ポリマー系ナノコンポジットなどへの応用に際しては、ポリマーの溶媒として多用されている極性有機溶媒へのカーボンナノチューブの分散が極めて有用であるにもかかわらず、これまでに、このような極性有機溶媒に効果的に分散させることには成功していない。
15

したがって、本発明の目的は、ポリマー溶媒として有用な極性有機溶媒にカーボンナノチューブを有効に分散させることができる方法を提供することにある。

本発明は、非イオン性界面活性剤のカーボンナノチューブに対する分散剤としての機能に着目しつつ、アミド系有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液、又はアミド系有機溶媒、非イオン性界面活性剤及びポリビニルピロリドン (PVP) からなる混合溶媒が、優れた分散剤としての機能を発揮し、しかも時間経過後もカーボンナノチューブが再凝集しないことを見出したものである。
20

この際、カーボンナノチューブを分散するには、超音波処理をする必要がある。超音波処理は、非イオン性界面活性剤及びアミド系極性有機溶媒にカーボンナノチューブを分散する際に適用し、その後ポリビニルピロリドン (PVP) を混合してもよいし、又は非イオン性界面活性剤、アミド系極性有機溶媒、及びポリビニルピロリドン (PVP) の混合溶媒を作製した後、カーボンナノチューブを分散する際に適用してもよい。
25

ポリビニルピロリドン (PVP) は、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有する。したがって、アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤に均一に分散したカーボンナノチューブの再凝集を防止する働きがあるものと考えられる。

- 5 これによって、カーボンナノチューブを利用したポリマー系ナノコンポジットの製造に極めて有利な方法が提供でき、また、光散乱の低減を利用した光学機器への応用等も可能となる。

本発明は、具体的には、次の構成からなる。

- (1) カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液。
- 10 (2) カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤及びポリビニルピロリドン (PVP) からなるカーボンナノチューブ分散溶液。
- (3) アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン (NMP) であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 15 (4) 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤であることを特徴とする上記 (2) 又は (3) に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- (5) 非イオン性界面活性剤の添加量が0.005～5%であることを特徴とする上記 (2) ないし (4) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- (6) ポリビニルピロリドン (PVP) の添加量が0.1～10%であることを
- 20 特徴とする上記 (1) ないし (5) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- (7) ポリビニルピロリドン (PVP) の分子量が2万～500万であることを特徴とする上記 (1) ないし (6) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 25 (8) カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ (SWNT) であることを特徴とする上記 (1) ないし (7) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- (9) カーボンナノチューブとして、保留粒子径0.1～3.0 μm のフィルタ一処理によって微細なカーボンナノチューブのみを含むことを特徴とする上記

(1) ないし (8) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(10) ポリマー系ナノコンポジットにおけるカーボンナノチューブの均一分散のために使用される上記 (1) ないし (9) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

- 5 (11) 光散乱性が減少していることを特徴とする上記 (1) ないし (10) のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。

(12) アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) 混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

- 10 (13) アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) を混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いで、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

- 15 (14) アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いでポリビニルピロリドン (PVP) を混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

- 20 (15) アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いでポリビニルピロリドン (PVP) を混合した後、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

- 25 (16) アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤混合溶液及びポリビニルピロリドン (PVP) 混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

(17) アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤混合溶液及びポリビニルピロリドン (PVP) 混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合した後、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによ

って微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

本発明で用いられるアミド系極性有機溶媒としては、具体的には、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン (NMP) などのいずれも用いることができるが、特に好ましくは、N-メチルピロリドン (NMP) を用いるとよい。これらは、多くの有機物 (低級炭化水素を除く)、無機物、極性ガスおよび高分子、特に、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂を溶かすことができる。したがって、カーボンナノチューブをこれらの溶媒に均一に分散することができれば、その分散液にこれらの高分子材料を溶かすことによってカーボンナノチューブが均一に分散したポリマー系ナノコンポジットを得ることができる。

本発明で用いられる非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン系、多価アルコールと脂肪酸エステル系、この両者を併せ持つ系のいずれであってもよいが、特に好ましくは、ポリオキシエチレン系のものが用いられる。ポリオキシエチレン系界面活性剤の例としては、脂肪酸のポリオキシエチレン・エーテル、高級アルコールのポリオキシエチレン・エーテル、アルキル・フェノール・ポリオキシエチレン・エーテル、ソルビタン・エステルのポリオキシエチレン・エーテル、ヒマシ油のポリオキシエチレン・エーテル、ポリオキシ・プロピレンのポリオキシエチレン・エーテル、脂肪酸のアルキロールアמידなどがある。多価アルコールと脂肪酸エステル系界面活性剤の例としては、モノグリセライド型界面活性剤、ソルビトール型界面活性剤、ソルタピン型界面活性剤、シュガーエステル型界面活性剤などがある。

これら非イオン性界面活性剤の添加量は、カーボンナノチューブの配合量、配合するアミド系極性有機溶媒の種類によって適宜定めることができるが、一般的には、0.005~10%であれば、カーボンナノチューブの十分な分散効果を得ることができる。0.005%以下であると、カーボンナノチューブに対する界面活性剤の量が不足するために、一部のナノチューブは凝集して沈殿物が生じてしまう。また、10%以上であると、界面活性剤分子の溶媒中での分子回転が

困難になるために、疎水性のナノチューブ表面に十分な量の界面活性剤の疎水部が吸着することが出来なくなり、微細なナノチューブの分散には不都合である。また、カーボンナノチューブの配合量を0.005~0.05%にした場合、非イオン性界面活性剤の配合量は、0.01~5%がよい。

- 5 本発明で用いられるカーボンナノチューブには、多層のもの（マルチウォール・カーボンナノチューブ、「MWNT」と呼ばれる）から単層のもの（シングルウォール・カーボンナノチューブ、「SWNT」と呼ばれる）まで、それぞれ目的に応じて使うことができる。本発明においては、好ましくは、シングルウォール・カーボンナノチューブが用いられる。用いるSWNTの製造方法としては、
10 特に制限されるものではなく、触媒を用いる熱分解法（気相成長法と類似の方法）、アーク放電法、レーザー蒸発法、及びHiPco法（High-pressure carbon monoxide process）等、従来公知のいずれの製造方法を採用しても構わない。

- 以下に、レーザー蒸着法により、本発明に好適なシングルウォール・カーボン
15 ナノチューブを作成する手法について例示する。原料として、グラファイトパウダーと、ニッケルおよびコバルト微粉末混合ロッドを用意した。この混合ロッドを665hPa（500Torr）のアルゴン雰囲気下、電気炉により1,250℃に加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調波パルスを照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、シングルウォール・カーボンナノチューブを作製した。
20

- 以上の作製方法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度、レーザーの波長等を変更しても差し支えない。また、レーザー蒸着法以外の作製法、例えば、HiPco法、CVD法、アーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラー
25 レン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製されたシングルウォールナノチューブを使用しても差し支えない。

また、カーボンナノチューブの配合量は、使用目的によっても異なるが、分散性が得られる限り特に限定されるものではない。SWNTを用いて、NMP及びポリオキシエチレン系の界面活性剤の混合溶液に分散した場合、最大0.05%

まで分散することができる。特に好ましくは、0.005から0.05%までがよい。

本発明で使用される超音波は、20kHz、150W及び28kHz、140Wを用い、約1時間処理することによって良好な分散効果を得ることができたが、

- 5 本発明の超音波の条件はこれに限定されるものではない。配合されるカーボンナノチューブの量、アミド系極性有機溶媒の種類等によって、適宜、定めることが可能である。

- 本発明で用いられるポリビニルピロリドン（PVP）の配合量は、カーボンナノチューブの配合量によって適宜定めることができるが、好ましくは分散溶媒中
10 0.1～10%配合するとよい。ポリビニルピロリドンは、カーボンナノチューブの表面に吸着し、カーボンナノチューブを包むいわゆるラッピング効果を有することが知られている。本発明では、ポリビニルピロリドンのこのようなラッピング効果を利用して、アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤に均一に分散したカーボンナノチューブの再凝集を防止することができる。すなわち、ポリ
15 ビニルピロリドンを加えることによって、時間経過後のカーボンナノチューブの再凝集を防ぎ、経時変化特性を向上させることができる。したがって、カーボンナノチューブの配合量に対してポリビニルピロリドンの配合量が低すぎると、十分なラッピング効果が得られず、ナノチューブ同士の再凝集が起きてしまう。

- 本発明で用いられるポリビニルピロリドン（PVP）の分子量は特に限定されるものではなく、一般には2万～500万であれば、十分な再凝集防止効果を得
20 ることができるが、好ましくは20万～200万がよい。ナノチューブの分子量が非常に大きいため、分子量が小さすぎるとPVPが十分にナノチューブをラッピングすることができない。また、分子量が大きすぎると溶媒中におけるPVPの分子運動が低下し、十分にナノチューブをラッピングすることができない。

- 25 本発明で使用されるフィルターは、ガラス繊維フィルター、メンブランフィルターなどが用いられる。その際、フィルターの保留粒子径は、目的に応じて適宜定めることができる。保留粒子径とは、JIS 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過したときの滲漉粒子径により求めたものであるが、実質的には、フィルターの平均孔径に相当する。例えば、光散乱の低減を利用した光学機

器に応用する場合、フィルターの保留粒子径は小さいほどよいが、一般には保留粒子径0.1～3.0 μm のものを用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

本明細書において明示的に引用される全ての特許および参考文献の内容は全て引用により本明細書に取り込まれるものとする。また、本出願が有する優先権主張の基礎となる出願である日本特許出願2003-397082号及び同2003-403504号の明細書に記載の内容は全て引用により本明細書に取り込まれるものとする。

以下の実施例に示されるように、単層カーボンナノチューブ0.005～0.05%を、ポリオキシエチレン系界面活性剤0.01～5%を添加したNMP溶液に超音波を照射しながら分散させ、さらにポリビニルピロリドン(0.1～10%混合するか、又はポリビロリドンと混合した後超音波を照射することによって、カーボンナノチューブの分散性に極めて優れた極性有機溶媒を得ることができる。

実施例1

HiPco法(高圧一酸化炭素法)により製作されたSWNT(1mg)を、NMP(N-メチルピロリドン)溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン(PVP)粉末100mgを加えた溶液に溶解し、超音波(20kHz)で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙(GC-50、保留粒子径0.5 μm)およびメンブレンフィルター(FR-100、孔径1 μm)で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例2

実施例1と同様のプロセスをPVPの配合量を変えて行った。HiPco法(高圧一酸化炭素法)により製作されたSWNT(1mg)を、NMP(N-メチルピロリドン)溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン(PVP)粉末50mgを加えて溶解し、超音波(20kHz)で1時間処理した後、

攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5 μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1 μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 3

実施例1と同様のプロセスをPVPの平均分子量を変えて行った。HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量3万5千のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5 μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1 μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかったが、いずれも実施例1よりも薄色となった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 4

実施例1と同様のプロセスをレーザー蒸着法で製作したカーボンナノチューブで行った。レーザー蒸着法で製作したSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gと平均分子量130万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5 μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1 μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 5

- HiPco法（高圧—酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N—メチルピロリドン）溶媒10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商標）X-100（10mg）の混合溶媒に入れて混合し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、平均分子量36万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例6

- 実施例5と同様のプロセスをPVPの配合量を変えて行った。HiPco法（高圧—酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N—メチルピロリドン）溶媒10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商標）X-100（10mg）の混合溶媒に入れて混合し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、平均分子量36万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末50mgを加えて溶解し、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径1μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例7

- 実施例5と同様のプロセスをPVPの平均分子量を変えて行った。HiPco法（高圧—酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N—メチルピロリドン）溶媒10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商標）X-100（10mg）の混合溶媒に入れて混合し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、平均分子量3万5千のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、攪拌した後、50℃で12時間熟成

したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径 $1\mu\text{m}$ ）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかったが、いずれも実施例5よりも薄色となった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例8

実施例5と同様のプロセスをレーザー蒸着法で製作したカーボンナノチューブで行った。レーザー蒸着法で製作したSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商標）X-100（10mg）の混合溶媒に入れて混合し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、平均分子量36万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを加えて溶解し、攪拌した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径 $1\mu\text{m}$ ）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例9

Hipco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒10gとポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商標）X-100（10mg）と平均分子量36万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末100mgを混合し、超音波（20kHz）で1時間処理した後、50℃で12時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径 $0.5\mu\text{m}$ ）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径 $1\mu\text{m}$ ）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 10

実施例 9 と同様のプロセスを PVP の配合量を変えて行った。HiPco 法（高圧酸化炭素法）により製作された SWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒 10g とポリオキシエチレン系界面活性剤である Triton（商標）X-100（10mg）と平均分子量 36 万のポリビニルピロリドン（PVP）粉末 50mg を混合し、超音波（20 kHz）で 1 時間処理した後、50℃で 12 時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径 0.5 μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径 1 μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30 日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 11

実施例 9 と同様のプロセスを PVP の平均分子量を変えて行った。HiPco 法（高圧酸化炭素法）により製作された SWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒 10g とポリオキシエチレン系界面活性剤である Triton（商標）X-100（10mg）と平均分子量 3 万 5 千のポリビニルピロリドン（PVP）粉末 100mg を混合し、超音波（20 kHz）で 1 時間処理した後、50℃で 12 時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径 0.5 μm）およびメンブレンフィルター（FR-100、孔径 1 μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30 日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 12

実施例 9 と同様のプロセスをレーザー蒸着法で製作したカーボンナノチューブで行った。レーザー蒸着法で製作した SWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒 10g とポリオキシエチレン系界面活性剤である Triton（商標）X-100（10mg）と平均分子量 36 万のポリビニルピロリドン

(PVP) 粉末 100 mg を混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理した後、50℃で 12 時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μm) およびメンブレンフィルター (FR-100、孔径 1 μm) で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30 日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 13

実施例 5 と同様のプロセスを界面活性剤の種類を変えて行った。HiPco 法 (高圧一酸化炭素法) により製作された SWNT (1 mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 10 g とポリオキシエチレン系界面活性剤である Igepal (商標) CA210 (10 mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理した後、平均分子量 36 万のポリビニルピロリドン (PVP) 粉末 100 mg を加えて溶解し、攪拌した後、50℃で 12 時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μm) およびメンブレンフィルター (FR-100、孔径 1 μm) で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30 日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 14

実施例 5 と同様のプロセスを界面活性剤の種類を変えて行った。HiPco 法 (高圧一酸化炭素法) により製作された SWNT (1 mg) を、NMP (N-メチルピロリドン) 溶媒 10 g とポリオキシエチレン系界面活性剤である Tween (商標) 60 (10 mg) の混合溶媒に入れて混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理した後、平均分子量 36 万のポリビニルピロリドン (PVP) 粉末 100 mg を加えて溶解し、攪拌した後、50℃で 12 時間熟成したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μm) およびメンブレンフィルター (FR-100、孔径 1 μm) で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べ

たところ、ともに黒色であることがわかった。これらの溶液は、30日後もカーボンナノチューブが凝集沈殿することなく安定に存在した。

実施例 15

- 実施例 1 ないし 14 で得られたカーボンナノチューブ分散溶液をそれぞれ、
5 ロック共重合ポリイミドのNMP溶液に混合し、ドクターブレード法により薄膜を形成した。それぞれの薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、ナノチューブの凝集体は観察されなかった。また、それぞれの薄膜について、顕微ラマン測定および可視・近赤外光吸収スペクトル測定を行ったところ、ナノチューブのラマンシグナルおよび光吸収が検出された。このように、本発明で得られたカーボンナノ
10 チューブ分散溶液を用いることによって、SWNTをポリマーに均一に分散できることが確認できた。

実施例 16

- 実施例 1 ないし 14 で得られたカーボンナノチューブ分散溶液の光散乱性をそれぞれ、動的光散乱測定装置によって確認したところ、極めて低い光散乱性を有
15 することが確認できた。

比較例 1

- 実施例 1 と同様のプロセスをPVPを用いずに行った。HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロリドン）溶媒 10g とポリオキシエチレン系界面活性剤であるTriton（商
20 標）X-100（10mg）の混合溶媒に入れて混合し、超音波（20kHz）で1時間処理したところ、沈殿のない黒濁の液を得た。次に、このカーボンナノチューブ分散溶液を2つに分離し、ガラス繊維濾紙（GA-100、保留粒子径1.0μm）およびガラス繊維濾紙（GC-50、保留粒子径0.5μm）で濾過し、濾過液が黒色かどうか調べたところ、ともに黒色であることがわかった。
25 これらの溶液では、1週間後には一部のカーボンナノチューブの凝集化が観察された。

比較例 2

実施例 5 と同様のプロセスをPVPを用いずに行った。HiPco法（高圧一酸化炭素法）により製作されたSWNT（1mg）を、NMP（N-メチルピロ

リドン) 溶媒 10 g に入れて混合し、超音波 (20 kHz) で 1 時間処理したところ、黒濁の液を得た。次に、黒濁したカーボンナノチューブ分散溶液を 2 つに分離し、ガラス繊維濾紙 (GA-100、保留粒子径 1.0 μm) 及びガラス繊維濾紙 (GC-50、保留粒子径 0.5 μm) で濾過し、濾過液が黒色かどうか
5 調べたところ、ともに透明であった。これらの液では、カーボンナノチューブが凝集しており、濾紙を通過しなかったことがわかる。

産業上の利用性

本発明よって、カーボンナノチューブが均一に分散した極性有機溶媒が提供できるため、カーボンナノチューブを利用したポリマー系ナノコンポジットの製造、
10 光散乱の低減を利用した光学機器への応用、電子放出装置の製造など、多様な用途へのカーボンナノチューブ材料の製造が可能となる。

請求の範囲

1. カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液。
- 5 2. カーボンナノチューブ、アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤及びポリビニルピロリドン（PVP）からなるカーボンナノチューブ分散溶液。
3. アミド系極性有機溶媒がN-メチルピロリドン（NMP）であることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
4. 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレン系界面活性剤であることを特徴とする請求項2又は3に記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 10 5. 非イオン性界面活性剤の添加量が0.005～5%であることを特徴とする請求項2ないし4のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
6. ポリビニルピロリドン（PVP）の添加量が0.1～10%であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 15 7. ポリビニルピロリドン（PVP）の分子量が2万～500万であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
8. カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブ（SWNT）であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 20 9. カーボンナノチューブとして、保留粒子径0.1～3.0 μm のフィルター処理によって微細なカーボンナノチューブのみを含むことを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
10. ポリマー系ナノコンポジットにおけるカーボンナノチューブの均一分散のために使用される請求項1ないし9のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
- 25 11. 光散乱性が減少していることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散溶液。
12. アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン（PVP）混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とする

カーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

13. アミド系極性有機溶媒及びポリビニルピロリドン (PVP) を混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いで、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

14. アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いでポリビニルピロリドン (PVP) を混合することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

15. 15. アミド系極性有機溶媒及び非イオン性界面活性剤混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散し、次いでポリビニルピロリドン (PVP) を混合した後、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

16. アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤混合溶液及びポリビニルピロリドン (PVP) 混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合分散することを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

17. アミド系極性有機溶媒、非イオン性界面活性剤混合溶液及びポリビニルピロリドン (PVP) 混合溶液に、超音波処理を行いながらカーボンナノチューブを混合した後、保留粒子径 0.1 ~ 3.0 μm のフィルター処理することによって微細なカーボンナノチューブのみを含む溶液とすることを特徴とするカーボンナノチューブ分散溶液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L39/06, C08K3/04, B82B1/00, C08J3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L39/06, C08K3/04, B82B1/00, C08J3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-292801 A (Toray Industries, Inc.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-17
A	JP 2000-86219 A (Futaba Corp.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims; Par. No. [0034] & US 6346023 B1	1-17
P, X	JP 2004-167667 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 June, 2004 (17.06.04), Claims; Par. Nos. [0048], [0050] to [0052], [0065], [0081] & WO 2004/039893 A1	1-8, 10-12, 14, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ Sec patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 January, 2005 (13.01.05)Date of mailing of the international search report
01 February, 2005 (01.02.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-216516 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims; Par. Nos. [0011], [0023], [0039], [0050] to [0051], [0056] to [0060] & EP 1439248 A1 & US 20040136894 A1	1, 3, 6-8, 10-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L39/06, C08K3/04, B82B1/00, C08J3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L39/06, C08K3/04, B82B1/00, C08J3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-292801 A (東レ株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲 【0018】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2000-86219 A (双葉電子工業株式会社) 2000.03.28, 特許請求 の範囲, 【0034】 & US 6346023 B1	1-17
PX	JP 2004-167667 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.06.17, 特許請求 の範囲, 【0048】, 【0050】 ~ 【0052】, 【0065】, 【0081】 & WO 2004/039893 A1	1-8, 10-12, 14, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 01. 2005

国際調査報告の発送日

01.2.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	JP 2004-216516 A (富士ゼロックス株式会社) 2004.08.05, 特許請求の範囲, 【0011】; 【0023】, 【0039】, 【0050】 ~ 【0051】, 【0056】 ~ 【0060】 & EP 1439248 A1 & US 20040136894 A1	1, 3, 6-8, 10-12